

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-268958

(P2000-268958A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A 3 K 0 0 7

33/22

33/22

C

// C 0 9 K 11/08

6 9 0

C 0 9 K 11/08

6 9 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-68943

(22) 出願日 平成11年3月12日 (1999.3.12)

(71) 出願人 00003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 斎藤 広明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 小浜 恵一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 CA01 CB01

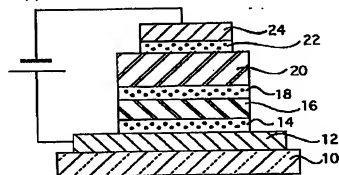
DA00 DB03 EB00 FA01

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 従来の有機EL素子よりも発光色の色選択の自由度を高くする。

【解決手段】 発光層18に、正孔輸送層16から発光層18へ輸送される正孔の一部の通過を阻止するとともに、陰極層24側から注入された電子を陰極層12側へ輸送する機能を併せ持たせ、かつ正孔輸送層16に、発光層18により陰極層24側への移行が阻止された正孔と発光層18から輸送された電子との再結合に伴って発光する機能を併せ持たせる。正孔輸送層16においても正孔と電子との再結合が起こりやすくなり、発光が効率的に行われるようになる。その結果、発光層18と正孔輸送層16とを発光させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極層と陰極層の間に、発光層と該発光層に正孔を輸送する正孔輸送層とを含む有機層が備えられている有機EL素子において、

該発光層は、該正孔輸送層から該発光層へ輸送される正孔の一部の通過を阻止するとともに、該陰極層側から注入された電子を該陽極層側へ輸送する機能を併せ持ち、かつ該正孔輸送層は、該発光層により陰極層側への移行が阻止された正孔と該発光層から輸送された電子との再結合に伴って発光する機能を併せ持つことを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記正孔輸送層は、正孔を輸送することが可能な有機材料にドーパント発光材料がドーパされて形成されている請求項1に記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光表示パネルなどの発光素子に用いることができる有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ITO（インジウム・ティン・オキサイド）などの透明導電材料からなる透明な陽極層と、Mg-Agなどからなる陰極層との間に、有機質の蛍光材料を含む発光層と、該発光層に正孔を輸送する正孔輸送層とを含む有機層が備えられている有機EL素子がある。こうした有機EL素子では、次の機構で発光が起こることが知られている。

【0003】まず、陽極層から正孔が有機層へ注入されるときに、陰極層から電子が有機層へ注入され、発光層にそれぞれ移行してきた正孔及び電子はそこで再結合して、エネルギーを放出する。発光層に含まれている蛍光材料は、その放出されたエネルギーを吸収して励起するが、直ちに励起状態から基底状態に戻る。このとき、励起状態のエネルギー単位と基底状態のエネルギー単位との差に相当するエネルギーが、光エネルギーとして放出される。こうして発光層の外部に放出された光エネルギーは、陽極層を透過して、発光として視認される。

【0004】一般的には、透明基板上に陽極層が形成され、透明基板を通じて発光させている。また、多くの有機EL素子では、陽極層から注入される正孔や陰極層から注入される電子といったキャリアが発光層に輸送されやすくなるように、陽極層と発光層との間に正孔を輸送する正孔輸送層が設けられていたり、陰極層と発光層との間に電子を輸送する電子輸送層が設けられている。

【0005】こうした従来の有機EL素子には、発光層に用いる材料よりHOMO単位が低い材料を電子輸送層に用いることにより、正孔が発光層から電子輸送層へ移行することを阻止しているものがある。この有機EL素子では、発光層に正孔が（完全ではないにしても）閉じ

込められるため、その層で正孔と電子との衝突する確率が高くなって、正孔と電子との再結合が起こりやすくなる。その結果、発光層が効率的に発光することができる。

【0006】ところで、近年、光表示パネルなどにおいては、その画像を色豊かに表示できるように発光色の色選択の自由度が高い有機EL素子が求められている。こうした要望に対し、発光層に複数の種類の色素（ドーパント発光材料）をドーパすることができると有機EL素子の色を要求される色に調節することができる有機EL素子が提案されている（特開平9-176630号公報などで開示）。また、複数の層に異なる種類のドーパント発光材料をそれぞれドーパすることにより、複数の発光層を形成して発光色の調節を行えるようにした有機EL素子もある。

【0007】他方、発光層とは別に、電子の輸送と発光の両方の機能を併せ持つ電子輸送層を形成することにより、発光色の調節を行えるようにした有機EL素子もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、一つの層に複数の種類のドーパント発光材料がドーパされた有機EL素子においては、要求される色を出すために、各ドーパント発光材料の濃度及び分散形態を最適化する必要がある。しかし、それらの最適化の調整は必ずしも容易であるとは言えず、発光色の色選択の自由度は用途によっては高くすることが難しいこともある。また、複数の層に異なる種類のドーパント発光材料をそれぞれドーパすることにより複数の発光層を形成したり、発光層と電子輸送層とを発光させるものでも、有機EL素子の用途によっては発光色の色選択の自由度を十分に高くすることができないこともある。

【0009】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、従来の有機EL素子に対し、さらに発光色の色選択の自由度を容易に高くすることができる有機EL素子を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の請求項1に記載の有機EL素子は、陽極層と陰極層の間に、発光層と該発光層に正孔を輸送する正孔輸送層とを含む有機層が備えられている有機EL素子において、該発光層は、該正孔輸送層から該発光層へ輸送される正孔の一部の通過を阻止するとともに、該陰極層側から注入された電子を該陽極層側へ輸送する機能を併せ持ち、かつ該正孔輸送層は、該発光層により陰極層側への移行が阻止された正孔と該発光層から輸送された電子との再結合に伴って発光する機能を併せ持つことを特徴とする。

【0011】上記課題を解決する本発明の請求項2に記載の有機EL素子は、請求項1に記載の有機EL素子に

おいて、前記正孔輸送層が、正孔を輸送することが可能な有機材料にドーパント発光材料がドーピングされて形成されていることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】（作用・効果）本発明の有機EL素子では、発光層が、正孔輸送層から発光層へ輸送される正孔の一部の通過を阻止するとともに、陰極層側から注入された電子を該陰極層側へ輸送する機能を併せ持つため、発光層の通過を阻止された正孔が正孔輸送層に閉じこめられる。その結果、正孔輸送層において、正孔と電子との衝突する確率が高くなり、正孔と電子との再結合が起こりやすくなる。このとき、阻止されずに発光層に移行してきた正孔の残部は、陰極層側から発光層に輸送されてきた電子と再結合する。その結果、発光層で発光が起こる。

【0013】一方、正孔輸送層は、発光層の通過が阻止された正孔と発光層から輸送された電子との再結合に伴って発光する機能を併せ持つため、前述のように正孔と電子との再結合が起こりやすくなることにより、発光が効率的に行われるようになる。このように本発明の有機EL素子では、発光層と正孔輸送層とを同時に発光させることができる。それゆえ、一つの層に複数の種類のドーパント発光材料をドーピングしたり、複数の層に異なる種類のドーパント発光材料をドーピングしなくとも、発光層と正孔輸送層との複数の層からそれぞれ異なる色の光を発光させることができる。また、一つの層に複数の種類のドーパント発光材料をドーピングしたり、複数の層に異なる種類のドーパント発光材料をドーピングして複数の色の光を発光することができる有機EL素子に適用すれば、それら複数の発光色に正孔輸送層による発光色を加えることができ、発光色の種類をさらに増やすことができる。

【0014】従って、本発明の有機EL素子によれば、従来の有機EL素子に対し、さらに発光色の色選択の自由度を容易に高くすることができる。それゆえ、本発明の有機EL素子を表示パネルに用いれば、その画像をさらに容易に色彩豊かに表示することができるようになる。

（実施の形態）本発明の有機EL素子では、その積層形態は発光層の他は特に限定されるものではない。例えば、透明基板上に、ITOなどの透明導電材料からなる透明な陽極層と、前記正孔輸送層と、前記発光層と、Mg-Ag などからなる陰極層とが順に形成された構造形態であってもよいし、その逆の順に形成された構造形態であってもよい。なお、後者の構造形態では、基板に透明であるものを用いる必要はない。

【0015】陰極層については、その材料で特に限定されるものではないが、仕事関数の高い材料からなる陰極層は、正孔を放出しやすく、正孔を効率よく注入することができる。こうした陰極層の透明な透明導電材料としては、ITO

TOの他にAZO（Al添加ZnO）や SnO_2 なども挙げることができる。ここに挙げたいずれの材料からなる層も、スパッタリング法などの蒸着法によって形成することができる。

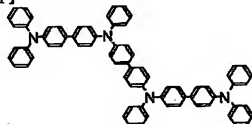
【0016】陰極層についても、その材料で特に限定されるものではないが、仕事関数の低い材料を用いることが好ましい。仕事関数の低い材料からなる陰極層は、電子を放出しやすく、電子を効率よく注入することができる。こうした陰極層の材料としては、Mg-Agの他にAlなどの導電性金属を挙げることができる。ここに挙げたいずれの材料からなる層も、スパッタリング法などの蒸着法によって形成することができる。

【0017】ここで、陽極層をMg-Agなどの不透明な導電材料から形成したり、陰極層をITOなどの透明導電材料から形成してもよいが、現状の材料では仕事関数の点からあまり好ましいとは言えない。一方、発光層は、キャリア注入性が高く、HOMO準位が正孔輸送層を形成する材料より低い材料から形成することが好ましい。また、正孔輸送層は、正孔移動度が高くツイオン化ポテンシャルの低い材料から形成することが好ましい。例えば陰極層がITOよりなる場合、発光層及び正孔輸送層には、仕事関数から4.9 eV以上のHOMO準位を有する材料を用いることが好ましい。

【0018】特に、正孔輸送層には、HOMO準位が4.9～5.5 eV程度の材料を用いることが好ましい。こうした材料として、化学式1に示すトリフェニルジアミン四量体（5.1 eV）などの第3級アミン誘導体や、MTDATA（5.0 eV）、ヒドラゾン、ポリビニルカルバゾール（PVCz；5.4 eV）などを挙げることができる。また、バンドギャップが2.5～3.5 eVの材料を用いれば、短波長域（～500 nm）の光（青色域の光）を発光させることができるようになる。さらに、正孔輸送層は、発光層が効率よく発光できるように、電子のブロック層となることが好ましい。

【0019】

【化1】



【0020】また、発光層には、HOMO準位が5.8～6.5 eV程度の材料を用いることが好ましい。また、バンドギャップが2.5～3.5 eVの材料を用いれば、短波長域（～500 nm）の光（青色域の光）を発光させることができるようになる。こうした材料として、化学式2に示すジステリルピフェニル誘導体（DP

10

20

30

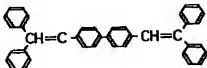
40

50

VB1)や、化学式3に示すアルミニウムオキシシ誘導体などを挙げることができる。

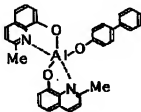
【0021】

【化2】



【0022】

【化3】



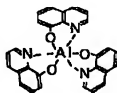
【0023】ところで、発光層及び正孔輸送層の層厚については特に限定されるものではないが、それらの層厚によって発光色が大きく変わってくるような場合には、それぞれ適切に層厚を選択することが好ましい。他方、陽極層と正孔輸送層との間に正孔注入層を介装するとともに、陰極層となる電極層と発光層との間に電子注入層や電子輸送層などを介装することが好ましい。これらの層も、陽極層及び陰極層に対して仕事関数の整合性をとりやすくするために、それぞれ適切なHOMO単位及びLUMO単位を有する材料を用いることが好ましい。

【0024】正孔注入層は、銅フタロシアニン(CuPc)や、VO_x、MO_x、RuO_xなどから形成することができる。例えば陽極層がITOとなる場合、正孔注入層にも、仕事関数から4.9eV以上のHOMO単位を有する材料を用いることが好ましい。こうした正孔注入層の材料として、例えば銅フタロシアニン(5.0eV)を挙げることができる。

【0025】一方、電子注入層はLiFなどから形成することができる。また、電子輸送層の材料としては、キャリア注入性が高く、第2発光層のバンドギャップと同等もしくは0.5~1.0eV程度狭い材料を用いることが好ましい。こうした材料としては、化学式4に示すアルミニウムキノリノール錯体(Alq₃)を挙げることができ。

【0026】

【化4】



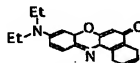
【0027】以上の有機層を構成する各層は、真空蒸着

法、ラングミュアプロジェクト蒸着法、有機分子線エビタキシ法など公知の蒸着方法を用いてそれぞれ形成することができる。また、発光層及び正孔輸送層の他の各層の厚さについても特に限定されるものではなく、所望の発光特性が得られるようにそれぞれ適切に選択する。本発明の有機EL素子においては、前記正孔輸送層が、正孔を輸送することが可能な有機材料にドーパント発光材料がドーパされて形成されていることが好ましい。こうした有機EL素子においては、前記正孔輸送層が、正孔を輸送する有機材料にドーパント発光材料がドーパされて形成されているため、ドーパント発光材料を選択するだけで容易に正孔輸送層の発光色を選択することができる。また、ドーパント発光材料の濃度を適切に調節することにより、正孔輸送層の発光色の発光輝度などを調整することができる。

【0028】従って、この有機EL素子によれば、さらに発光色の色選択の自由度を容易に高くすることができる。それゆえ、本有機EL素子を表示パネルに用いれば、その画像をさらに容易に色彩豊かに表示することができるようになる。本有機EL素子では、正孔を輸送する有機材料としてトリフェニルジアミン誘導体を用いることができる。また、前記ドーパント発光材料として、例えばDCMや、ナイルレッド(化学式5)、ペリレン誘導体を用いれば、正孔輸送層で赤色光を発光させることができるようになる。例えば、発光層をDPVB1から形成する場合、前記赤色光ドーパントには、発光層から発せられる青色光を消光しないように、主にELピーク波長の580~650nm程度の赤色光を発するものを適切な濃度で含有させるとともに、正孔輸送層の層厚を適切に選択することが好ましい。

【0029】

【化5】



【0030】なお、有機材料にドーパント発光材料をドーパする方法については特に限定されるものではなく、公知のドーパ方法を用いることができる。ところで、本発明の有機EL素子においては、正孔輸送層から発光層に移行した正孔が全て発光層で再結合するとは限らず、その一部は電子輸送層に移行する可能性もある。先に例示したDPVB1よりなる発光層では、正孔輸送層から移行してきた正孔の一部が電子輸送層へ移行していく。

【0031】ここで、電子輸送層が、発光層から移行してきた正孔と、陰極層側から輸送された電子との再結合に伴って発光する機能をもてば、発光層、正孔輸送層及び電子輸送層の3種類の層を発光させることができる。こうした電子輸送層としては、キャリア注入性が高く、第2発光層のバンドギャップと同等もしくは0.5

～1.0 eV 程度狭いものが挙げられる。

【0032】また、発せられる光のスペクトルのピーク（Eピーク）が500～580nm程度の材料から形成された電子輸送層は、発光層から移行してきた正孔と陰極層側から輸送された電子との再結合に伴って緑色光を発光させることができる。こうした材料としてAlq₃を挙げることができる。この緑色光を発光する電子輸送層を、上述のように赤色光を発光する正孔輸送層と青色光を発光する発光層と組み合わせれば、青色光、赤色光及び緑色光を混合させて白色光を発光させることができる。こうした有機EL素子は、例えば、トリフェニルジアミン誘導体にナイルレッドがドーパされてなる正孔輸送層と、DPVB1よりなる発光層と、Alq₃よりなる電子輸送層とから構成することができる。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

（実施例1）本実施例の有機EL素子は、図1に示すように、透明ガラスよりなる透明基板10（板厚1.1mm）上に形成され、ITOよりなる陽極層12（層厚150nm）と、CuPcよりなる正孔注入層14（層厚30nm）と、トリフェニルジアミン誘導体（TELO22）よりなる正孔輸送層16（層厚50nm）と、DPVB1よりなる発光層18（層厚30nm）と、Alq₃よりなる電子輸送層20（層厚30nm）と、フッ化リチウムよりなる電子注入層22（層厚0.5nm）と、アルミニウムよりなる陰極層24（層厚150nm）とから構成されるものである。この有機EL素子は、次のようにして作製した。

【有機EL素子の作製】 先ず、1.1mmの厚さをもつ透明基板10を用意し、その透明基板10上にスパッタリング法により陽極層12を形成した。続いて、陽極層*

*12の表面上に、正孔注入層14、正孔輸送層16、発光層18、電子輸送層20、電子注入層22及び陰極層24を順にそれぞれ真空蒸着法により形成した。

（実施例2）本実施例の有機EL素子は、正孔輸送層16（層厚30nm）として、DPVB1の界面から10nmのTELO22にナイルレッドをドーパして形成した他は、実施例1の有機EL素子と同様にして形成した。

（比較例1）本比較例の有機EL素子は、DPVB1よりなる発光層18を形成しなかった他は実施例1の有機EL素子と同様にして形成した。なお、この有機EL素子では、電子輸送層20のみで発光が起こる。

【各有機EL素子の評価】 上記実施例及び比較例の有機EL素子について、室温の環境下で所定の電流密度で駆動させた。その結果、いずれの有機EL素子においても、例えば光表示パネルの発光素子として利用できるのに十分な発光輝度、発光効率及び外部量子効率を得られた。

【0034】また、各有機EL素子から発せられた光の400～800nmの波長領域におけるスペクトル強度を分光器を用いてそれぞれ測定した。実施例1及び実施例2の有機EL素子の測定結果を図2及び図3にそれぞれ示す。また、各有機EL素子から発せられた光のスペクトル強度が最大となる波長の大きさ（Eピーク波長）を表1にそれぞれ示す。

【0035】一方、各有機EL素子から発せられた発光スペクトルの特性をマルチ分光光度計を用いて測定した。その測定結果を、XYZ表色系色度図CIE（1931）に照らし合わせた結果、表1に示される色座標を得た。

【0036】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
Eピーク波長(nm)	445	520	535
色座標(x,y)	(0.21, 0.26)	(0.32, 0.45)	(0.37, 0.54)

先ず、実施例1及び比較例1の有機EL素子の各Eピーク波長及び色座標を比較すれば、本発明により緑色から青緑色に発光色を変えることができることがわかる。また、実施例1及び実施例2の有機EL素子の各Eピーク波長及び色座標を比較すれば、さらに青緑色から（緑みの）白色に発光色を変えることができることがわかる。

【0037】さらに、実施例1及び実施例2の有機EL素子について、図2及び図3に示した光のスペクトル強度の変化より、各有機層を構成している層から発光されている光のスペクトル強度にそれぞれ分解した。これ

は、あらかじめ有機層を構成している層を単独で発光させたときに得られる発光スペクトルの変化をそれぞれ把握しておき、実際に測定された光のスペクトル強度の変化に照らし合わせて、各層の発光の寄与の度合いを計算により推定することができる。

【0038】こうして推定された分解結果を図2及び図3にそれぞれ重ねて示した。なお、図2及び図3では、実際に測定されたEピーク波長におけるスペクトル強度を基準（1）として分解結果をそれぞれ示した。実施例1の有機EL素子については、図2より、正孔輸送層16（TELO22）、発光層18（DPVB1）及び

電子輸送層 20 (Alq₃) の最大ピーク強度はそれぞれ 0.60、0.72 及び 0.35 となっており、その比率は 4 : 5 : 2 程度であることがわかる。

【0039】一方、実施例 2 の有機 EL 素子については、図 3 より、正孔輸送層 16 の最大ピーク強度は、TEL022 で 0.07、ナイルレッドで 0.10 となっていることがわかる。また、発光層 18 (DPVB1) 及び電子輸送層 20 (Alq₃) の最大ピーク強度はそれぞれ、0.20 及び 0.90 となっていることもわかる。従って、それらの比率は、TEL022 : ナイルレッド : DPVB1 : Alq₃ = 1 : 1 : 2 : 9 程度であることがわかる。

【0040】このように測定された光のスペクトル強度の分解結果から、正孔輸送層 16 にドーパント発光材料をドーピングすることにより、全体の発光色を変化させることができることがわかる。また、発光層 18 と電子輸送層 20 との発光の度合いも変化していることがわかる。この原因は明らかになっていないが、発光層 20 の膜厚が正孔の移動性及びブロック性に大きく影響していることが考えられる。

【0041】さらに、実施例 2 の有機 EL 素子において、正孔輸送層 16 にドーピングされるドーパント発光材料の種類及びその濃度を適切に選択することにより、白色*

* 光を発光することができると考えられる。以上のように本実施例の有機 EL 素子では、一つの層に複数の種類のドーパント発光材料をドーピングしたり、複数の層に異なる種類のドーパント発光材料をドーピングしなくとも発光層と正孔輸送層とを同時に発光させることができる。すなわち、本実施例の有機 EL 素子によれば、比較例の有機 EL 素子に対し、さらに発光色の色選択の自由度を容易に高くすることができることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の有機 EL 素子を概略的に示す縦断面図である。

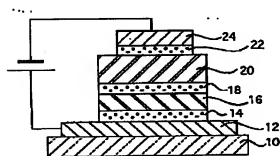
【図 2】 実施例 1 において、有機 EL 素子で発光した光について、波長とスペクトル強度との関係を示すグラフである。

【図 3】 実施例 2 において、有機 EL 素子で発光した光について、波長とスペクトル強度との関係を示すグラフである。

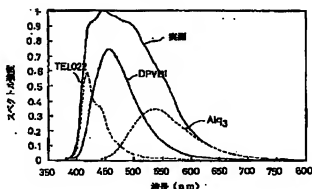
【符号の説明】

10 : 透明基板 12 : 陽極層 14 : 正孔注入層 1
6 : 正孔輸送層 18 : 発光層 20 : 電子輸送層 2
2 : 電子注入層 24 : 陰極層

【図 1】



【図 2】



【図3】

